

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04345648
PUBLICATION DATE : 01-12-92

APPLICATION DATE : 15-05-91
APPLICATION NUMBER : 03110574

APPLICANT : DU PONT JAPAN LTD;

INVENTOR : SHINOHARA KENICHI;

INT.CL. : C08L 59/00 C08K 5/24

TITLE : POLYACETAL RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To reduce the amt. of the formaldehyde odor emitted from a polyacetal resin molded product in a polyacetal resin compsn. molding process.

CONSTITUTION: In a polyacetal resin compsn., 0.01-5.0 pts.wt. of a hydrazine compd. represented by general formula (I), (II) or (III) is added to 100 pts.wt. of a polyacetal resin. In the general formula (I) X-R¹, the general formula (II) X-R²-X and the general formula (III) (X)_n-R³, R¹ is a monovalent org. radical, R² is a divalent org. radical, R³ is a polyvalent org. radical and X is - CONHNH₂ (hydrazido group) and n is the valency of R³.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-345648

(43)公開日 平成4年(1992)12月1日

(51)Int.Cl.⁶
C 08 L 59/00
C 08 K 5/24

識別記号
L M M
序内整理番号
8215-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号

特願平3-110574

(22)出願日

平成3年(1991)5月15日

(71)出願人 591001303

デュポン・ジャパン・リミテッド
DU PONT JAPAN LIMITED
ED
アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン、マーケットストリート1007

(72)発明者 篠原 健一

神奈川県横浜市港北区新吉田町4997 デュポン・ジャパン 中央技術研究所内

(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54)【発明の名称】 ポリアセタール樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は、ポリアセタール樹脂組成物の成形加工過程においてその成形品から発するホルムアルデヒド臭を低減させることを目的とする。

【構成】 ポリアセタール樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01-5.0重量部の一般式(I)、一般式(II)または一般式(III)で表されるヒドラジド化合物を含有させる。

一般式(I) X-R¹

一般式(II) X-R²-X

一般式(III) (X)_n-R³

一般式(I)、(II)および(III)中、R¹は1価の有機ラジカルを表わし、R²は2価の有機ラジカルを表わし、R³は多価の有機ラジカルを表わし、Xは-C(ONHNH₂)_n (ヒドラジド基)を表わし、nは、R¹の原子価数を表す。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂、および、該ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01-5.0重量部の一般式(I)、一般式(II)または一般式(III)で表されるヒドラジド化合物を含有することを特徴とするポリアセタール樹脂組成物。

一般式(I) $X-R^1$

一般式(II) $X-R^2-X$

一般式(III) $(X)_n-R^3$

(一般式(I)、一般式(II)および一般式(III)中、 R^1 は1価の有機ラジカルを表わし、 R^2 は2価の有機ラジカルを表わし、 R^3 は多価の有機ラジカルを表わし、 X は-CONHNH₂ (ヒドラジド基)を表わし、 n は、 R^3 の原子価数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリアセタール樹脂組成物、さらに詳しくは、成形時のホルムアルデヒド臭を著しく低減したポリアセタール樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリアセタール樹脂は主としてホルムアルデヒドの単量体またはホルムアルデヒドの3量体であるトリオキサンを重合して製造されるもので、優れた引張り強度と剛性、繰り返し負荷に対する高い耐疲労性、有機溶剤に溶けずまたその物性を侵されない耐溶剤性など優れた特性を有し、さらに、高温高湿下においてもその物性を維持できるなどの特徴を有する。ポリアセタール樹脂には、ホルムアルデヒドの単量体であるアセタールホモポリマーと呼ばれるもの(例えばデュポン社製の「デルリン」)と、その成形性その他の特性向上のためにエチレンオキサイドなどを共重合させたアセタールコポリマーと呼ばれるもの(例えばセラニーズ社製の「デュラコン」)との2種類がある。

【0003】 しかしながら、これらのポリアセタール樹脂は、熱による作用、光の作用、酸素の作用、および酸およびアルカリの作用、加水分解等によって劣化、分解するおそれがある。特にポリアセタール樹脂組成物の成形の際、成形加工機内で長時間高温にさらされていると熱分解(解重合)が起り、刺激臭のあるホルムアルデヒドガスが発生し、作業に支障を生じるのみならず、これが成形品中に堆積して成形品の特性を低下させる問題があった。そこで、ポリアセタール樹脂からのホルムアルデヒドガスの発生を抑制するために、ポリアミド類の安定剤を添加したり、エステル化による末端基の安定化処理などの方法が試みられている。また、特開昭62-72748号公報、特開昭62-190248号公報等、熱分解によって発生するホルムアルデヒドの臭気を低減する方法が提案されている。しかし、これらの方法は、成形品が徐々に冷却固化する過程でのホルムアルデヒドガスの発生を低減することに効果がなく、成形品中のホ

ルムアルデヒド臭も充分に改良されていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明は、ポリアセタール樹脂組成物の成形加工過程においてその成形品から発するホルムアルデヒド臭を低減したポリアセタール樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の目的は、ポリアセタール樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.01-5.0重量部の一般式(I)、一般式(II)または一般式(III)で表されるヒドラジド化合物を含有させることによって達成される。

一般式(I) $X-R^1$

一般式(II) $X-R^2-X$

一般式(III) $(X)_n-R^3$

【0006】 一般式(I)、一般式(II)および一般式(III)中、 R^1 は1価の有機ラジカルを表わし、 R^2 は2価の有機ラジカルを表わし、 X は-CONHNH₂ (ヒドラジド基)を表わし、 n は、 R^3 の原子価数を表す。

【0007】 本発明は、ポリアセタール樹脂組成物への添加剤として特にヒドラジド化合物を選択しこれを樹脂組成物に添加配合することにより、ポリアセタール樹脂の分解によって発生するホルムアルデヒド、特に樹脂組成物を溶融加工成形して得られる成形品内に蓄積するホルムアルデヒドの量を低減し、ポリアセタール樹脂組成物の成形時および成形品のホルムアルデヒド臭が著しく改善されることを見いだしたことに基づいてなされたものである。以下、本発明をさらに詳しく説明する。

【0008】 本発明において用いられるポリアセタール樹脂は、従来知られているポリアセタール樹脂であり、前述したホルムアルデヒドまたはその環状オリゴマーから合成されたポリオキシメチレン(アセタールホモポリマー)、それらと共に重しするコモノマーとの共重合体(アセタールコポリマー)のほか、これらの末端を安定化処理したアセタールホモポリマーおよびコポリマーを含む。

【0009】 本発明で用いられるヒドラジド化合物は、前記一般式(I)、一般式(II)または一般式(III)で表され、具体的には、モノカルボン酸ヒドラジド、ジカルボン酸モノヒドラジド、ジカルボン酸ジヒドラジド、ポリカルボン酸ポリヒドラジド等のヒドラジド化合物である。

【0010】 ジカルボン酸ジヒドラジドとしては、炭素数2以上20以下のものが好ましく、例えばシウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ベンタメチレンジカルボン酸ジヒドラジド、ヘキサメチレンジカルボン酸ジヒ

ドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、スペリン酸ジヒドラジド、テトラデカンジオイック酸ジヒドラジド、オキサジ吉草酸ジヒドラジド、テレフル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、フル酸ジヒドラジド、クロロヘキシルジカルボン酸ジヒドラジド、ナフタリンジカルボン酸ジヒドラジド等いわゆるダイマー酸ジヒドラジドが例示される。

【0011】モノカルボン酸ヒドラジドとしては、酢酸ヒドラジド、プロピオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、パルミチン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジドなどが例示される。

【0012】また、ポリカルボン酸ポリヒドラジドとしては、ポリメタクリル酸ポリヒドラジドなどのポリアクリル酸ポリヒドラジドがあり、これらの化合物は、例えばポリアクリル酸エステル化合物にヒドラジンを反応させることによって得ることができる。これらヒドラジド化合物は1種でも2種以上の混合で用いてもよい。

【0013】その他本発明のポリアセタール樹脂組成物には、各種特性改善のために種々の添加剤、たとえば熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、可塑剤、難燃剤、無機充填剤、および顔料を、ポリアセタール樹脂の特性を害さない範囲で添加することができる。ヒドラジド化合物の使用量は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、

【0014】0.01～5.0重量部好ましくは0.05～2.0重量部である。5.0重量部以上添加した場合、成形加工時に悪影響を及ぼす場合があり、また、経済的にも不利である。0.01重量部以下の配合では本発明の効果を十分に達成できない。

【0015】これらのヒドラジド化合物はポリアセタール樹脂組成物に含有されるが、その方法は任意であり、押出し成形によってポリアセタール樹脂とともに溶融混練することによって添加配合できるし、また、ポリアセタール樹脂ベレットに粉体または液体のヒドラジド化合物をまぶした後、通常の方法で成形してもよい。安全な取扱いの観点からは前者の方法が好ましいが、ヒドラジド化合物が樹脂組成物より発生するホルムアルデヒドと接触する頻度を増大し、ホルムアルデヒド臭を低減するには、後者の方法がより効果的である。

【0016】
【実施例】本発明をさらに具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を示すが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。初めに、ここで使用したポリアセタール樹脂等について説明する。

【0017】ポリアセタール樹脂としては、ポリアセタール樹脂（デルリン1700グレード相当の高生産性グレード；ポリアセタール樹脂Nと称する）、ポリアセタール樹脂N100重量部に顔料として酸化チタン（デュ

ポン社タイピュアR100）が0.8重量部添加されたグレー色のポリアセタール樹脂（ポリアセタール樹脂Aと称する）、同じくポリアセタール樹脂N100重量部に顔料としてタイピュアR100を40重量部含むポリエチレンコンセントレートが2.0重量部添加されたグレー色のポリアセタール樹脂（ポリアセタール樹脂Bと称する）、およびアルデヒドとエチレンオキサイドとのコポリマー（10重量%タルク入りのもの（ジュラコンTR10D）；ポリアセタール樹脂Cと称する）を使用した。

【0018】ヒドラジド化合物としては、アジピン酸ジヒドラジド（日本ヒドラジン工業株式会社製 CAS 1071-93-8；化合物1と称する）、セバシン酸ジヒドラジド（同社製 CAS 925-83-7；化合物2と称する）、ドデカン二酸ジヒドラジド（同社製 CAS 4080-98-2；化合物3と称する）、イソフタル酸ジヒドラジド（同社製 CAS 2760-98-7；化合物4と称する）を用い、また、n-アセチルクエン酸トリプチル（化合物5と称する）を比較材料として使用した。

例1

【0019】表1に示す通りポリアセタール樹脂A、BまたはNに、ヒドラジド化合物（化合物1）または比較の化合物5を、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.5重量部添加し、これを40mm単軸スクリュー押出し機で混練し、6種のポリアセタール樹脂組成物試料（TEST-1、TEST-2、REF-1、REF-2、REF-3、およびREF-4）を調製した後、続いてこれを裁断してベレットとした。ベレット各100gを250mlのポリエチレン容器に入れ、12時間室温下で密閉放置した後、ポリエチレン容器内のホルムアルデヒド量を、ホルムアルデヒド測定器（ホルマルデメーターMarkII（ライオン社（英國）））によって測定した。

【0020】また、前記のベレットを、通常の射出成形機を用いて通常のポリアセタールの成形条件で成形して、箱形の成形体（寸法1.0×1.1×3.2cm、厚さ1.2mm）を作製した。この成形体30個ずつを500mlのポリエチレンの袋に入れて2時間および90時間放置した後、袋内のホルムアルデヒド量を前記のホルムアルデヒド測定器を用いて定量した。測定値を表1に示す。

【0021】この結果、ヒドラジド化合物の添加によって、樹脂ベレットおよび成形品に含まれるホルムアルデヒド量が著しく低減されることが確認された。また、比較用の試料REF-1に見られるように、化合物5のような脂肪酸エステル系の化合物ではホルムアルデヒド発生を抑制する効果は小さい。

表1

ホルムアルデヒド量

試料名	ポリアセタール樹脂名	添加剤	添加量 (重量部)	成形品		
				12hr (ppm)	2hr (ppm)	90hr (ppm)
TEST-1	ポリアセタール樹脂A	化合物1 (0.5)	16.2	8.5	1.9	
TEST-2	ポリアセタール樹脂B	化合物1 (0.5)	5.8	5.8	1.8	
REF-1	ポリアセタール樹脂A	なし	>85.4	65.1	59.1	
REF-2	ポリアセタール樹脂B	なし	>85.4	58.4	57.2	
REF-3	ポリアセタール樹脂N	なし	40.1	16.2	12.9	
REF-4	ポリアセタール樹脂A	化合物5 (0.5)	>85.4	87.5	15.3	

例2

【0022】ヒドラジド化合物1の添加量を0.5重量部から0.3重量部および0.1重量部変化させた以外は例1の試料TEST-1と同様にして、ポリアセタール樹脂組成物試料(TEST-3およびTEST-4)を調製し、例1と同様にペレットおよび成形品を得た後、それぞれホルムアルデヒド量を測定した。さらに、これら試料TEST-3およびTEST-4、および例1で調製した試料TEST-1について、溶融状態でのホルムアルデヒド発生量を測定し、射出成形における樹脂溶融状態での樹脂の熱安定性の尺度とした。この測定は、2gの樹脂ペレットを耐熱ガラス管に入れ、室温下250°Cで30分溶融加熱し、溶融体から発生したホルムアルデヒドガスを4%硫酸ナトリウム溶液に導入し、0.1規定塩酸にて滴定を行って発生したホルムアルデヒド量を定量するものである。これらの*

10 *測定結果を表2に示す。表2において、溶融状態の樹脂組成物(溶融体)から発生したホルムアルデヒド量は、樹脂組成物全重量に対する重量をパーセントで表してある。

【0023】この結果、ヒドラジド化合物には、溶融状態のポリアセタール樹脂の分解によるホルムアルデヒドの発生を抑制する作用はないが、ポリアセタール樹脂組成物が結晶固化した状態で、ホルムアルデヒドを吸着固定し、ペレットおよび成形品中のホルムアルデヒド量を著しく低減する作用があり、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.1重量部であっても顕著に効果を示すことがわかった。

表2

ホルムアルデヒド発生量

【0024】

試料名	ポリアセタール樹脂名	添加剤	(添加量 (重量部))	成形品		
				ペレット (ppm)	90hr (ppm)	溶融体 (wt%)
TEST-1	ポリアセタール樹脂A	化合物1 (0.5)	16.2	8.5	1.9	1.81
TEST-3	ポリアセタール樹脂A	化合物1 (0.3)	16.1	2.0	1.6	0.98
TEST-4	ポリアセタール樹脂A	化合物1 (0.1)	6.8	4.8	2.8	0.44
REF-1	ポリアセタール樹脂A	なし		>85.4	65.1	59.1
						0.32

例3

【0025】ポリアセタール樹脂200gに、表3通りヒドラジド化合物1~4をそれぞれ0.4g(ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.2重量部)添加し、よく混合した後、25mm単軸スクリュー押し出し式にて溶融混練を行い、4種の組成物試料(TEST-5, TEST-6, TEST-7, TEST-8)を調製した。これをペレット状に裁断し、前記例1と同様に、各100gを250mlボ

リエチレンの容器入れて12時間密封した後、容器内部のホルムアルデヒド量を測定した。また、例2と同様に溶融状態のホルムアルデヒド発生量を測定して、ポリアセタール樹脂の熱安定性について調べた。この測定値を表3に示す。この結果、アジピン酸ジヒドラジド(化合物1)に限らず、他のヒドラジド化合物でも同様にホルムアルデヒドの発生を抑制できることが確認された。

表3

試料名	ポリアセタール樹脂名	添加剤	(添加量 (重量部))	ホルムアルデヒド量	
				ペレット (ppm)	溶融体 (wt%)
				12hr (ppm)	
TEST-5	ポリアセタール樹脂A	化合物1 (0.2)		1.7	0.78
TEST-6	ポリアセタール樹脂A	化合物2 (0.2)		1.0	0.84
TEST-7	ポリアセタール樹脂A	化合物3 (0.2)		1.2	0.50
TEST-8	ポリアセタール樹脂A	化合物4 (0.2)		1.3	0.63
REF-5	ポリアセタール樹脂A	なし		>85.4	0.54

例4

【0026】ポリアセタール樹脂C 200 g に例3と同様の4種のヒドラジド化合物1～4を各々0.4 g 添加し、よく混合した後、25 mm単軸スクリュー押出し式にて溶融混練を行って4種の組成物試料 (TEST-9、TEST-10、TEST-11、TEST-12) を調製し、これをペレット状に裁断した。ペレット各50 g を250 mlポリエチレ

*ンの容器入れて12時間密封した後、容器内部のホルムアルデヒド量を測定した。添加剤を加えないポリアセタール樹脂Cの試料 (REF-6) についても同様に測定した。測定値を表4に示す。この結果、ヒドラジド化合物によるホルムアルデヒド発生の抑制効果は、ポリアセタールコポリマーにおいても得られることが確認された。

表4

ホルムアルデヒド量

試料名	ポリアセタール樹脂名	添加剤 (添加量) (重量部)	ペレット 12hr (ppm)
TEST-5	ポリアセタール樹脂C	化合物1 (0.2)	2.8
TEST-6	ポリアセタール樹脂C	化合物2 (0.2)	2.4
TEST-7	ポリアセタール樹脂C	化合物3 (0.2)	2.4
TEST-8	ポリアセタール樹脂C	化合物4 (0.2)	3.2
REF-1	ポリアセタール樹脂C	なし	16.6

【0027】

【効果】本発明のヒドラジド化合物を含有するポリアセタール樹脂組成物は、加熱成形時の成形品に蓄積するホ

ルムアルデヒドの量が少なく、ホルムアルデヒド臭が少なく、またホルムアルデヒドによる成形品の特性劣化も小さい。